

**Accession Nbr :**

1997-514256 [48]

**Sec. Acc. CPI :**

C1997-164457

**Sec. Acc. Non-CPI :**

N1997-427728

**Title :**

Electroluminescent materials for eg. photocopiers, laser printers, opto-electronic couplers or self illuminated displays - contain conjugated polymers with numerous spiro centres

**Derwent Classes :**

A14 A17 A26 A85 A92 L03 U11 U14 X26

**Patent Assignee :**

(FARH ) HOECHST AG

(FARH ) HOECHST RES & TECHNOLOGY DEUT GMBH & CO

(AVET ) AVENTIS RES & TECHNOLOGIES GMBH & CO KG

**Inventor(s) :**

KREUDER W; SPREITZER H

**Nbr of Patents :**

9

**Nbr of Countries :**

21

**Patent Number :**

DE19614971 A1 19971023 DW1997-48 C08G-061/00 17p \*  
AP: 1996DE-1014971 19960417

WO9739045 A1 19971023 DW1997-48 C08G-061/00 Ger 33p  
AP: 1997WO-EP01717 19970407  
DSNW: CN JP  
DSRW: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

US5763636 A 19980609 DW1998-30 C07C-022/00  
FD: CIP of US5621131  
AP: 1995US-0541237 19951012; 1997US-0813020 19970304

EP-894107 A1 19990203 DW1999-10 C08G-061/00 Ger  
FD: Based on WO9739045  
AP: 1997EP-0917294 19970407; 1997WO-EP01717 19970407  
DSR: AT CH DE ES FR GB IT LI NL SE

This Page Blank (uspto)

CN1216556 A 19990512 DW1999-37 C08G-061/00  
AP: 1997CN-0193838 19970407

EP-894107 B1 19991222 DW2000-04 C08G-061/00 Ger  
FD: Based on WO9739045  
AP: 1997EP-0917294 19970407; 1997WO-EP01717 19970407  
DSR: AT CH DE ES FR GB IT LI NL SE

DE59700898 G 20000127 DW2000-12 C08G-061/00  
FD: Based on EP-894107; Based on WO9739045  
AP: 1997DE-5000898 19970407; 1997EP-0917294 19970407; 1997WO-EP01717 19970407

ES2141610 T3 20000316 DW2000-21 C08G-061/00  
FD: Based on EP-894107  
AP: 1997EP-0917294 19970407

JP2000508686 W 20000711 DW2000-38 C08G-061/00 39p  
FD: Based on WO9739045  
AP: 1997JP-0536706 19970407; 1997WO-EP01717 19970407

**Priority Details :**

1996DE-1014971 19960417

**Citations :**

EP-676461; EP-707020

**IPC s :**

C07C-022/00 C08G-061/00 C08G-059/00 C08G-073/06 C09K-011/06  
H05B-033/14 H05B-033/22

**Abstract :**

DE19614971 A

Conjugated polymers (P) containing repeat units of formula (I) are new. In (I), D-G = -CR<sub>1</sub>R<sub>1</sub>-, O, S, -NR<sub>3</sub>- or single bond ; Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub> = benzene-triyl, thiophene-triyl, furan-triyl, pyrrole-triyl, pyridine-triyl, pyrimidine-triyl or pyrazine-triyl, any of which may be substituted with 1-3 groups R<sub>4</sub> ; Ar<sub>3</sub>, Ar<sub>4</sub> = Ar<sub>1</sub>, cyclohexane-triyl, cyclopentane-triyl, cyclohexene-triyl or cyclopentene-triyl, any of which may be substituted with 1-3 groups R<sub>4</sub> ; U, V = -CR<sub>5</sub>-R<sub>6</sub>-, -CR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>-, CR<sub>9</sub>R<sub>10</sub>-CR<sub>11</sub>R<sub>12</sub>-, -NR<sub>13</sub>-, SiR<sub>14</sub>R<sub>15</sub>-, O, S, SO, SO<sub>2</sub>, CO or a single bond ; Ar<sub>5</sub>, Ar<sub>6</sub> = 2-100C (a) cyclic conjugated hydrocarbon optionally containing heteroatoms and/or substituted with at least 1 group R<sub>4</sub> ; X, Y = Ar<sub>5</sub>, H or R<sub>1</sub> ; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>5</sub>-R<sub>12</sub> = H, 1-22C alkyl (optionally having at least 1, preferably just one, CH<sub>2</sub> groups replaced by O, -CO-O- or -O-CO- and/or having one or more H atoms replaced by F), aryl(oxy) (optionally containing heteroatoms and/or substituted with groups R<sub>6</sub>), Br, Cl, F, CN, NO<sub>2</sub> or CF<sub>3</sub>, and R<sub>1</sub>/R<sub>2</sub>, R<sub>7</sub>/R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>/R<sub>10</sub> or R<sub>11</sub>/R<sub>12</sub>

This Page Blank (uspto)

may combine to form a ring system ; R3, R14, R15 = H, 1-22C alkyl (optionally containing one or more CH2 groups not directly bonded to N replaced by O, -CO-O- or -O-CO-) or 2-20C aryl (sic) (optionally containing heteroatoms and/or substituted with groups R4) ; R4 = F, Cl, Br, CN, NO2, CF3 or 1-22C alkyl (optionally having one or more, preferably just one, CH2 groups replaced by O, -CO-O- or -O-CO- and/or having one or more H atoms replaced by F) ; m = 1-4 ; and n, p = 1-4.

The following polymers are specifically excluded : (a) polymers in which Ar1-Ar4 are benzene-triyl, D-G, U and V are single bonds and X,Y are both optionally substituted (a)cyclic conjugated hydrocarbons optionally containing heteroatoms ; (b) poly[2,7-(9,9\*-spirobifluorenylene)-4,4\*-biphenylene] compounds (II) ; and (c) poly-2,7-(9,9\*-spirobifluorenylene) compounds (III).

Also claimed are (i) electro-luminescent materials containing (P), (ii) the preparation of these materials by applying a film of (P) onto a substrate and (iii) an electro-luminescent device containing one or more active layers, of which at least one contains (P).

USE - (P) are used as electro-luminescent materials (claimed) for eg. self-illuminated electronic displays (e.g. control lights, alpha-numeric displays or information screens), in opto-electronic couplers or as hole transport layers in photocopiers or laser printers.

ADVANTAGE - Emission spectra are obtained with improved colour purity. Blue and white colours are also possible. (Dwg.0/0)

#### **EP Equiv. Abstract :**

EP-894107 B

Conjugated polymers (P) containing repeat units of formula (I) are new. In (I), D-G = -CR1R1-, O, S, -NR3- or single bond ; Ar1, Ar2 = benzene-triyl, thiophene-triyl, furan-triyl, pyrrole-triyl, pyridine-triyl, pyrimidine-triyl or pyrazine-triyl, any of which may be substituted with 1-3 groups R4 ; Ar3, Ar4 = Ar1, cyclohexane-triyl, cyclopentane-triyl, cyclohexene-triyl or cyclopentene-triyl, any of which may be substituted with 1-3 groups R4 ; U, V = -CR5-R6-, -CR7R8-, CR9R10-CR11R12-, -NR13-, SiR14R15-, O, S, SO, SO2, CO or a single bond ; Ar5, Ar6 = 2-100C (a) cyclic conjugated hydrocarbon optionally containing heteroatoms and/or substituted with at least 1 group R4 ; X, Y = Ar5, H or R1 ; R1, R2, R5-R12 = H, 1-22C alkyl (optionally having at least 1, preferably just one, CH2 groups replaced by O, -CO-O- or -O-CO- and/or having one or more H atoms replaced by F), aryl(oxy) (optionally containing heteroatoms and/or substituted with groups R6), Br, Cl, F, CN, NO2 or CF3, and R1/R2, R7/R8, R9/R10 or R11/R12 may combine to form a ring system ; R3, R14, R15 = H, 1-22C alkyl (optionally containing one or more CH2 groups not directly bonded to N replaced by O, -CO-O- or -O-CO-) or 2-20C aryl (sic) (optionally containing heteroatoms and/or substituted with groups R4) ; R4 = F, Cl, Br, CN, NO2, CF3 or 1-22C alkyl (optionally having one or more, preferably just one, CH2 groups replaced by O, -CO-O- or -O-CO- and/or having one or more H atoms replaced by F) ; m = 1-4 ; and n, p = 1-4.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

The following polymers are specifically excluded : (a) polymers in which Ar1-Ar4 are benzene-triyl, D-G, U and V are single bonds and X,Y are both optionally substituted (a)cyclic conjugated hydrocarbons optionally containing heteroatoms ; (b) poly 2,7-(9,9\*-spirobifluorenylene)-4,4\*-biphenylene compounds (II) ; and (c) poly-2,7-(9,9\*-spirobifluorenylene) compounds (III).

Also claimed are (i) electro-luminescent materials containing (P), (ii) the preparation of these materials by applying a film of (P) onto a substrate and (iii) an electro-luminescent device containing one or more active layers, of which at least one contains (P).

USE - (P) are used as electro-luminescent materials (claimed) for eg. self-illuminated electronic displays (e.g. control lights, alpha-numeric displays or information screens), in opto-electronic couplers or as hole transport layers in photocopiers or laser printers.

ADVANTAGE - Emission spectra are obtained with improved colour purity. Blue and white colours are also possible.

**Manual Codes :**

CPI: A05-J A12-E11A L03-C04 L03-D01D L03-H04A

EPI: U11-A15 U14-J X26-J

**Update Basic :**

1997-48

**Update Equivalents :**

1997-48; 1998-30; 1999-10; 1999-37; 2000-04; 2000-12; 2000-21; 2000-38

Search statement 6

This Page Blank (uspto)



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

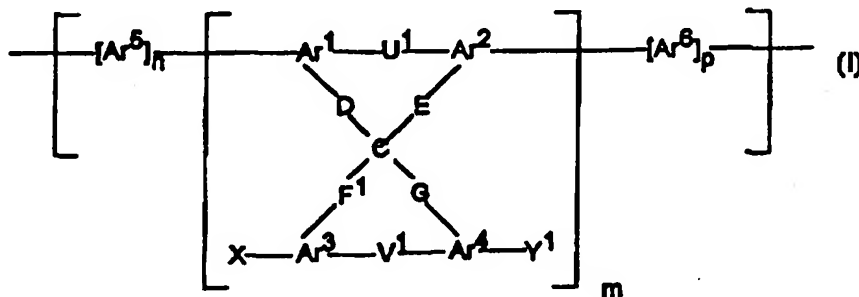
(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : C08G 61/00, C09K 11/06	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/39045 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Oktober 1997 (23.10.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/01717 (22) Internationales Anmeldedatum: 7. April 1997 (07.04.97) (30) Prioritätsdaten: 196 14 971.1 17. April 1996 (17.04.96) DE (71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder: KREUDER, Willi; Sertoriusring 13, D-55126 Mainz (DE). SPREITZER, Hubert; Inselsbergstrasse 10, D-65926 Frankfurt am Main (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	

(54) Title: POLYMERS WITH SPIRO ATOMS AND THEIR USE AS ELECTROLUMINESCENT MATERIALS

(54) Bezeichnung: POLYMERE MIT SPIROATOMEN UND IHRE VERWENDUNG ALS ELEKTROLUMINESZENZMATERIALIEN

(57) Abstract

A conjugated polymer containing structural units of formula (I) in which: D, E, F<sup>1</sup>, G are the same or different -CR<sup>1</sup>R<sup>1</sup>-, -O-, -S-, -NR<sup>3</sup>-, or a chemical bond; Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup> are carbo or heterocyclene; U<sup>1</sup>, V<sup>1</sup> are the same or different -CR<sup>5</sup>=CR<sup>6</sup>-, -CR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>-, -CR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>-CR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>-, -NR<sup>13</sup>-, -SiR<sup>14</sup>R<sup>15</sup>-, -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -CO- or a chemical bond; Ar<sup>5</sup>, Ar<sup>6</sup>, X, Y<sup>1</sup> are the same or different cyclic or acyclic conjugated hydrocarbons, X and/or Y<sup>1</sup> may also be H or R<sup>1</sup>; m is 1, 2, 3 or 4; n, p are the same or different 0, 1, 2, 3 or 4; is suitable as electroluminescent material.



(57) Zusammenfassung

Ein konjugiertes Polymer, enthaltend Struktureinheiten der Formel (I), wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben: D, E, F<sup>1</sup>, G sind gleich oder verschieden -CR<sup>1</sup>R<sup>1</sup>-, -O-, -S-, -NR<sup>3</sup>- oder eine chemische Bindung; Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup> sind Carbo- oder Heterocyclen; U<sup>1</sup>, V<sup>1</sup> sind gleich oder verschieden -CR<sup>5</sup>=CR<sup>6</sup>-, -CR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>-, -CR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>-CR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>-, -NR<sup>13</sup>-, -SiR<sup>14</sup>R<sup>15</sup>-, -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -CO- oder eine chemische Bindung; Ar<sup>5</sup>, Ar<sup>6</sup>, X, Y<sup>1</sup> sind gleich oder verschieden cyclische oder acyclische, konjugierte Kohlenwasserstoffe X und/oder Y<sup>1</sup> können auch H oder R<sup>1</sup> sein; m ist 1, 2, 3 oder 4; n, p sind gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4; eignet sich als Elektrolumineszenzmaterial.

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauritanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

## Beschreibung

### Polymere mit Spiroatomen und ihre Verwendung als Elektrolumineszenzmaterialien

Es besteht ein hoher industrieller Bedarf an großflächigen Festkörper-Lichtquellen für eine Reihe von Anwendungen, überwiegend im Bereich von Anzeigeelementen, der Bildschirmtechnologie und der Beleuchtungstechnik. Die an diese Lichtquellen gestellten Anforderungen können zur Zeit von keiner der bestehenden Technologien völlig befriedigend gelöst werden.

Als Alternative zu herkömmlichen Anzeige- und Beleuchtungselementen, wie Glühlampen, Gasentladungslampen und nicht selbstleuchtenden Flüssigkristallanzeigeelementen, sind bereits seit einiger Zeit Elektrolumineszenz(EL)materialien und -vorrichtungen, wie lichtemittierende Dioden (LED), in Gebrauch.

Neben anorganischen sind seit etwa 30 Jahren auch niedermolekulare organische Elektrolumineszenzmaterialien und -vorrichtungen bekannt (siehe z.B. US-A-3,172,862). Bis vor kurzem waren aber solche Vorrichtungen in ihrer praktischen Verwendbarkeit stark eingeschränkt.

In WO 90/13148 und EP-A 0 443 861 sind Elektrolumineszenzvorrichtungen beschrieben, die einen Film aus einem konjugierten Polymer als lichtemittierende Schicht (Halbleiterschicht) enthalten. Solche Vorrichtungen bieten zahlreiche Vorteile wie die Möglichkeit, großflächige, flexible Displays einfach und kostengünstig herzustellen. Im Gegensatz zu Flüssigkristalldisplays sind Elektrolumineszenzdisplays selbstleuchtend und benötigen daher keine zusätzliche rückwärtige Beleuchtungsquelle.

Eine typische Vorrichtung nach WO 90/13148 besteht aus einer lichtemittierenden Schicht in Form eines dünnen, dichten Polymerfilms (Halbleiterschicht), der wenigstens ein konjugiertes Polymer enthält. Eine erste Kontaktschicht steht in Kontakt mit einer ersten Oberfläche, eine zweite Kontaktschicht mit einer weiteren Oberfläche der Halbleiterschicht. Der Polymerfilm der Halbleiterschicht hat eine genügend geringe Konzentration von extrinsischen Ladungsträgern, so daß beim Anlegen eines elektrischen Feldes zwischen den beiden Kontaktschichten Ladungsträger in die Halbleiterschicht eingebracht werden, wobei die eine Kontaktschicht positiv gegenüber der anderen wird, und die Halbleiterschicht Strahlung aussendet. Die in solchen Vorrichtungen verwendeten Polymere sind konjugiert. Unter konjugiertem Polymer versteht man ein Polymer, das ein delokalisiertes Elektronensystem entlang der Hauptkette besitzt. Das delokalisierte Elektronensystem verleiht dem Polymer Halbleitereigenschaften und gibt ihm die Möglichkeit, positive und/oder negative Ladungsträger mit hoher Mobilität zu transportieren.

In WO 90/13148 wird als polymeres Material für die lichtemittierende Schicht Poly(p-phenylenvinyl) verwendet, und es wird vorgeschlagen, die Phenylgruppe in einem solchen Material durch ein heterocyclisches oder ein kondensiertes carbocyclisches Ringsystem zu ersetzen. Daneben wird auch Poly(p-phenyl), PPP, als elektrolumineszierendes Material verwendet.

Obwohl mit diesen Materialien gute Ergebnisse erzielt wurden, ist beispielsweise die Farbreinheit noch unbefriedigend. Weiterhin ist es mit den bisher bekannten Polymeren kaum möglich, eine blaue oder weiße Emission zu erzeugen.

Da zudem die Entwicklung von Elektrolumineszenzmaterialien, insbesondere auf Grundlage von Polymeren, noch in keiner Weise als abgeschlossen betrachtet werden kann, sind die Hersteller von Beleuchtungs- und Anzeigevorrichtungen an den unterschiedlichsten Elektrolumineszenzmaterialien für solche Vorrichtungen interessiert.

Dies liegt unter anderem auch daran, weil erst das Zusammenwirken der Elektrolumineszenzmaterialien mit den weiteren Bauteilen der Vorrichtungen Rückschlüsse auf die Qualität auch des Elektrolumineszenzmaterials zuläßt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue Elektrolumineszenzmaterialien bereitzustellen, die bei Verwendung in Beleuchtungs- oder Anzeigevorrichtungen geeignet sind, das Eigenschaftsprofil dieser Vorrichtungen zu verbessern.

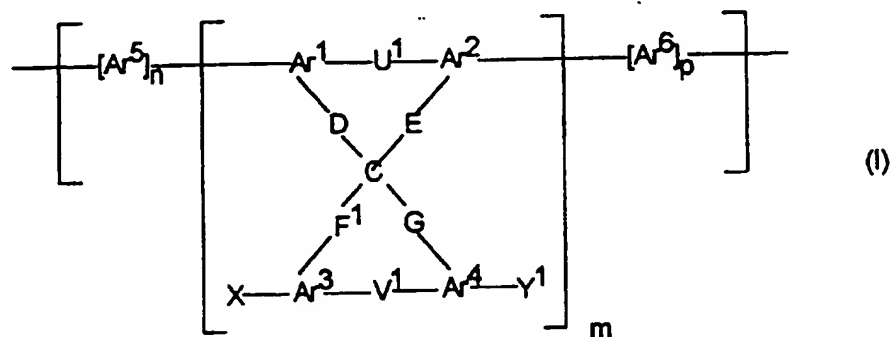
Verbindungen, bei denen zwei Polymere über ein einziges Spirozentrum verknüpft sind, sind beispielsweise in US-A 5,026,894 und bei J. M. Tour et al., J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 5662; J. M. Tour et al., J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 7064 und J. M. Tour et al., Polym. Prepr. 1990, 408 als Materialien für molekulare Elektronik vorgeschlagen. Eine mögliche Eignung solcher Verbindungen als Elektrolumineszenzmaterialien läßt sich daraus nicht ableiten.

In der EP-A 0 676 461 sind niedermolekulare Spiroverbindungen zur Verwendung als Elektrolumineszenzmaterialien beschrieben. Das Eigenschaftsprofil dieser Verbindungen läßt aber noch durchaus Raum für Verbesserungen.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß sich bestimmte konjugierte Polymere, die mehrere Spirozentren enthalten, in besonderer Weise als Elektrolumineszenzmaterialien eignen.

Gegenstand der Erfindung sind daher konjugierte Polymere, enthaltend Struktureinheiten der Formel (I)

4



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

D, E, F<sup>1</sup>, G sind gleich oder verschieden -CR<sup>1</sup>R<sup>1</sup>-, -O-, -S-, -NR<sup>3</sup>- oder eine chemische Bindung;

Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup> sind gleich oder verschieden Benzol-triyl, Thiophen-triyl, Furan-triyl, Pyrrol-triyl, Pyridin-triyl, Pyrimidin-triyl, Pyrazin-triyl oder Pyridazin-triyl, wobei jede dieser Gruppen unabhängig voneinander mit 1 bis 3, vorzugsweise 1, gleichen oder verschiedenen Resten R<sup>4</sup> substituiert sein kann;

Ar<sup>3</sup>, Ar<sup>4</sup> haben gleich oder verschieden die bei Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup> angegebenen Bedeutungen oder sind Cyclohexan-triyl, Cyclopentan-triyl, Cyclohexen-triyl oder Cyclopenten-triyl, wobei jede dieser Gruppen unabhängig voneinander mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Resten R<sup>4</sup> substituiert sein kann;

U<sup>1</sup>, V<sup>1</sup> sind gleich oder verschieden -CR<sup>5</sup>=CR<sup>6</sup>-, -CR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>-, -CR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>-CR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>-, -NR<sup>13</sup>-, -SiR<sup>14</sup>R<sup>15</sup>-, -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -CO- oder eine chemische Bindung;

Ar<sup>5</sup>, Ar<sup>6</sup>, X, Y<sup>1</sup> sind gleich oder verschieden cyclische oder acyclische, konjugierte Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 100, vorzugsweise 2 bis 20, Kohlenstoffatomen, die auch Heteroatome, vorzugsweise O, N und/oder S, enthalten können und die durch einen oder mehrere Reste R<sup>4</sup> substituiert sein können, X und/oder Y<sup>1</sup> können auch gleich oder verschieden H oder R<sup>1</sup> sein;

$R^1, R^2, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}$  sind gleich oder verschieden H, eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, wobei eine oder mehrere vorzugsweise eine,  $-CH_2$ -Gruppen durch  $-O-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$  oder ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome durch F ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit vorzugsweise 2 bis 20 C-Atomen, vorzugsweise Phenyl oder Phenyloxy, die auch Heteroatome, vorzugsweise N, S und/oder O enthalten kann, und die mit einem oder mehreren Resten  $R^6$  substituiert sein kann, Br, Cl, F, CN,  $NO_2$ ,  $CF_3$ , wobei  $R^1$  und  $R^2$ ,  $R^7$  und  $R^8$ ,  $R^9$  und  $R^{10}$  sowie  $R^{11}$  und  $R^{12}$  jeweils zusammen ein Ringsystem bilden können;

$R^3, R^{14}, R^{15}$  sind gleich oder verschieden H oder, bevorzugt, eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder mehrere, nicht direkt an N gebundene,  $CH_2$ -Gruppen durch  $-O-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$  ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit vorzugsweise 2 bis 20 C-Atomen, die auch Heteroatome, vorzugsweise N, S und/oder O enthalten kann, und die mit einem oder mehreren, gleichen oder verschiedenen Resten  $R^4$  substituiert sein kann;

$R^4$  ist gleich oder verschieden F, Cl, Br, CN,  $NO_2$ ,  $CF_3$  oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, bei der auch eine oder mehrere, nicht direkt aneinander gebundene  $CH_2$ -Gruppen durch  $-O-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$  ersetzt sein können und wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;

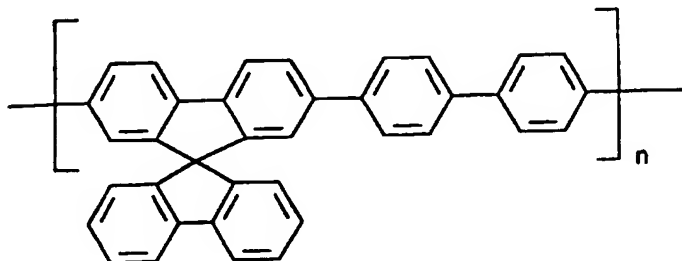
m ist 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise 1;

n, p sind gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise 0 oder 1;

wobei folgende Polymere ausgenommen sind:

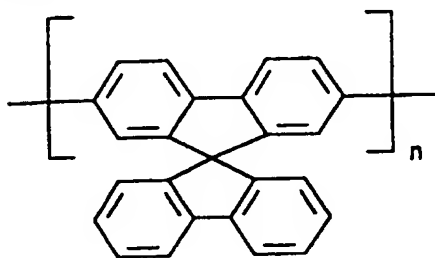
- a) Polymere, bei denen  $Ar^1, Ar^2, Ar^3$  und  $Ar^4$  Benzol-triyl sind, D, E,  $F^1$ , G,  $U^1$  und  $V^1$  Einfachbindungen sind und X und  $Y^1$  cyclische oder acyclische, konjugierte Kohlenwasserstoffe sind, die auch Heteroatome enthalten können und die auch substituiert sein können, und

b) Poly[2,7-(9,9'-spirobifluorenylen)-4,4'-biphenylen]



und

Poly-2,7-(9,9'-spirobifluorenylen)



Bevorzugt sind konjugierte Polymere, enthaltend Strukturelemente der Formel (I), bei denen die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

$Ar^5$ ,  $Ar^6$  sind gleich oder verschieden jeweils eine bis 5 gleiche oder verschiedene Arylen- und/oder Heteroarylen- und/oder Vinylengruppen, die gegebenenfalls substituiert sein können;

$m$  ist 1 und

$n$ ,  $p$  sind gleich oder verschieden 0 oder 1

wobei die obengenannten Polymere ausgenommen sind.

Die erfindungsgemäßen Polymere, enthaltend Struktureinheiten der Formel (I) zeichnen sich insbesondere durch eine hohe Farbreinheit der Emission aus.

Polymer bedeutet im Sinne der Erfindung eine Verbindung, deren Elektrolumineszenzspektrum bei Anfügen weiterer Wiederholeinheiten im wesentlichen gleich bleibt.



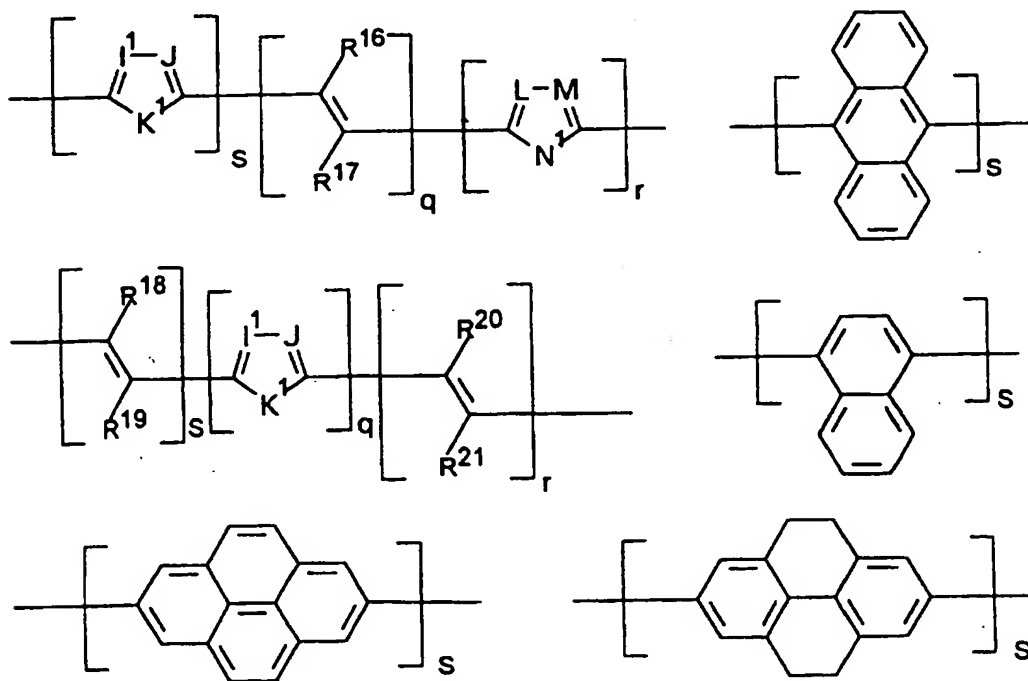
Spiroverbindungen sind Verbindungen in denen zwei Ringsysteme durch ein einziges, vierbindiges Atom verknüpft sind. Dieses Atom wird als Spiroatom bezeichnet, wie in Handbook of Chemistry and Physics 62<sup>nd</sup> ed. (1981-2), CRC Press, Seite C-23 bis C-25 ausgeführt.

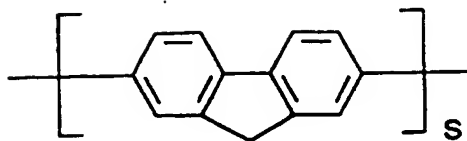
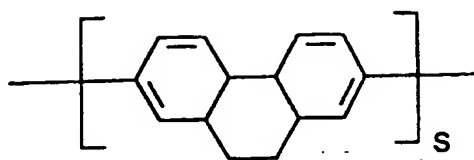
Die erfindungsgemäßen konjugierten Polymere, enthaltend Struktureinheiten der Formel (I), weisen im allgemeinen 2 bis 1000, vorzugsweise 4 bis 500, besonders bevorzugt 10 bis 100, Struktureinheiten der Formel (I) auf.

Bevorzugt sind weiterhin solche konjugierten Polymere, enthaltend Struktureinheiten allgemeinen Formel (I), bei denen die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

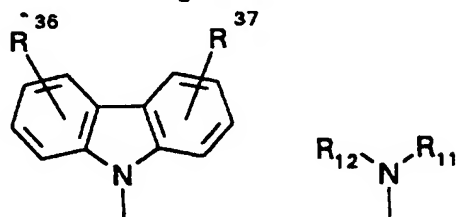
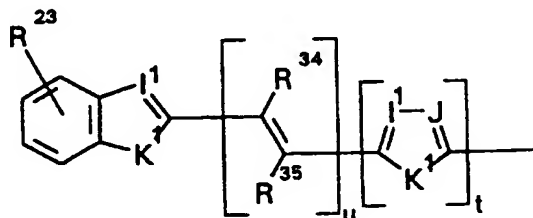
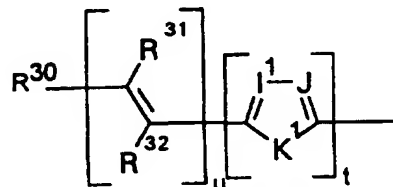
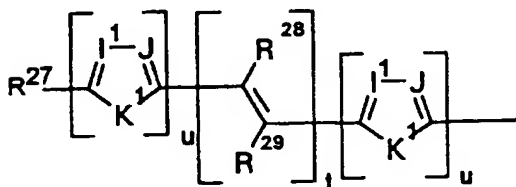
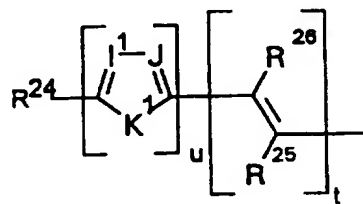
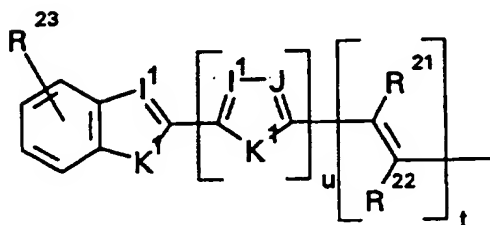
$Ar^1$ ,  $Ar^2$ ,  $Ar^3$ ,  $Ar^4$  sind gleich oder verschieden Benzol-triyl, Pyridin-triyl, Thiophen-triyl, Pyrazin-triyl oder Pyrimidin-triyl;

$Ar^5$ ,  $Ar^6$  sind gleich oder verschieden





X, Y<sup>1</sup> sind gleich oder verschieden H, eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, wobei eine oder mehrere -CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -CO-O-, -O-CO- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome durch F ersetzt sein können, Br, Cl, F, CN, NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub> oder



I<sup>1</sup>, J, L, M sind gleich oder verschieden =CR<sup>38</sup>-, =N-;

K<sup>1</sup>, N<sup>1</sup> sind gleich oder verschieden -O-, -S-, CR<sup>39</sup>R<sup>40</sup>-, -CR<sup>41</sup>=CR<sup>42</sup>-, -NR<sup>43</sup>-, -CR<sup>44</sup>=N-;

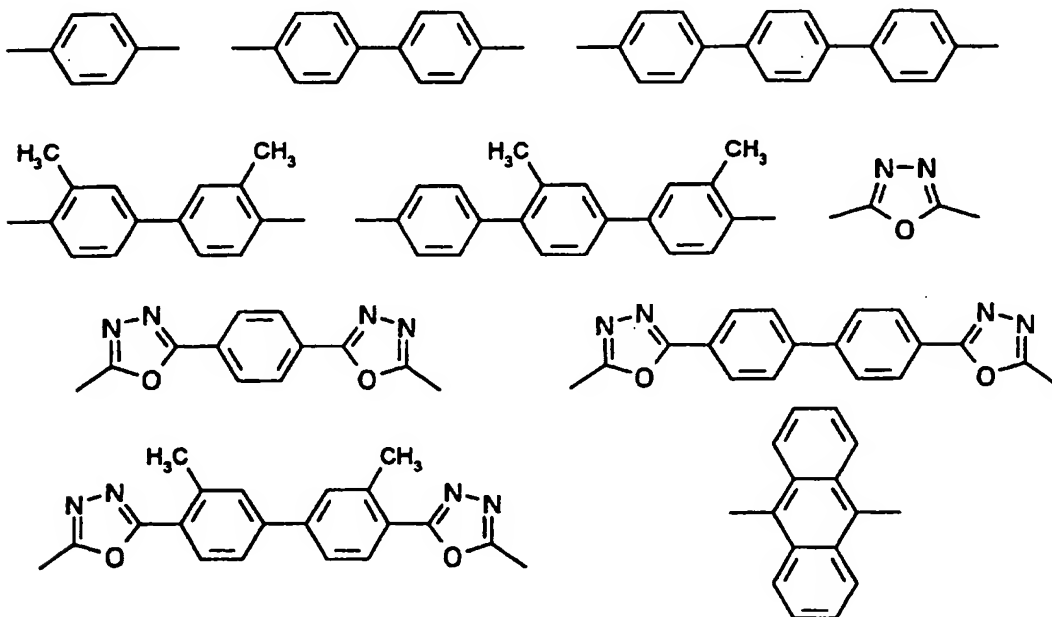
R<sup>16</sup>-R<sup>42</sup> sind gleich oder verschieden und haben, gleich oder verschieden von R<sup>1</sup> die gleichen Bedeutungen wie R<sup>1</sup> in der Formel (I);

R<sup>43</sup>, R<sup>44</sup> sind gleich oder verschieden und haben gleich oder verschieden von R<sup>3</sup> die gleichen Bedeutungen wie R<sup>3</sup> in der Formel (I);

q, r, s, t, u sind gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3, 4 oder 5, wobei die oben angegebenen Polymere ausgenommen sind.

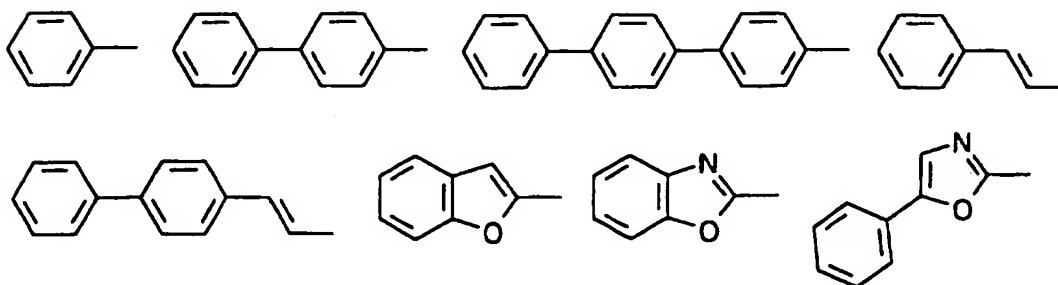
Besonders bevorzugt sind konjugierte Polymere, enthaltend Struktureinheiten der Formel (I), bei denen gilt:

$\text{Ar}^5$ ,  $\text{Ar}^6$  sind gleich oder verschieden

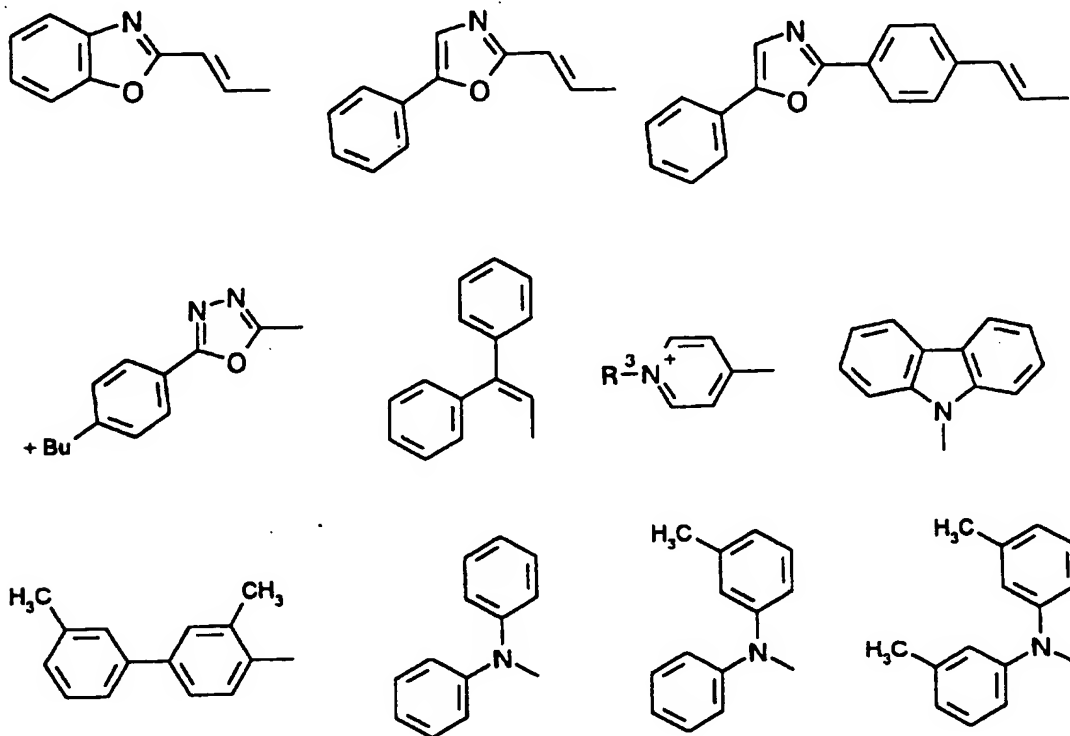


n, p sind gleich oder verschieden 0 oder 1;

X,  $\text{Y}^1$  sind gleich oder verschieden H, oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, wobei eine oder mehrere  $-\text{CH}_2-$  Gruppen durch  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome durch F ersetzt sein können, Br, Cl, F, CN,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CF}_3$  oder

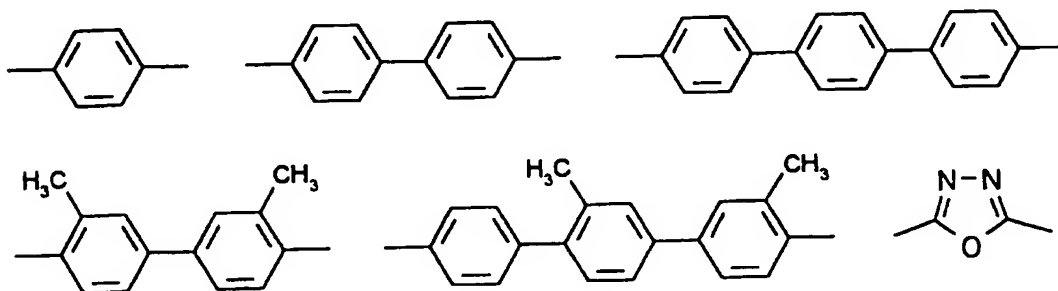


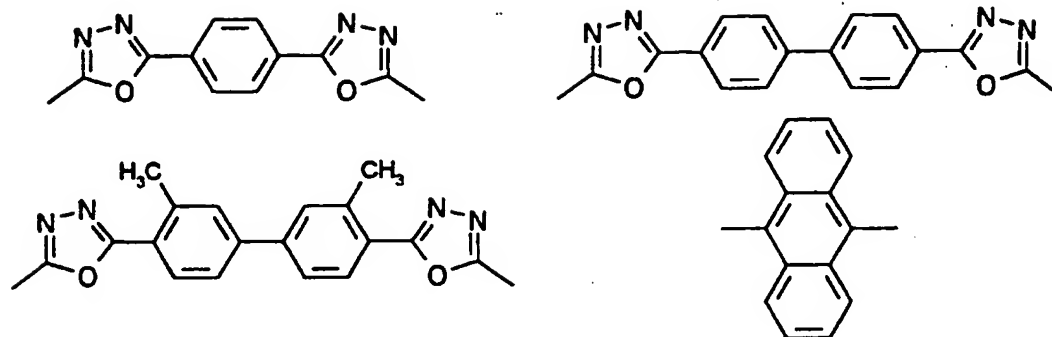
10



, wobei die obengenannten Polymere ausgenommen sind.

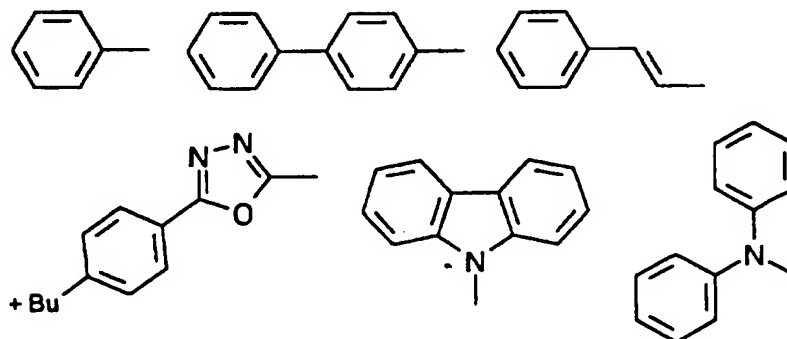
Ganz besonders bevorzugt sind konjugierte Polymere, enthaltend Struktureinheiten der Formel (I), bei denen gilt  $\text{Ar}^5$ ,  $\text{Ar}^6$  sind gleich oder verschieden





$n + p$  ist 0 oder 1;

$X, Y^1$  sind gleich oder verschieden H, oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, wobei eine oder mehrere  $-CH_2-$  Gruppen durch  $-O-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome durch F ersetzt sein können, Br, Cl, F, CN,  $NO_2$ ,  $CF_3$  oder



, wobei die obengenannten Polymere ausgenommen sind.

Für einige Anwendungen kann es vorteilhaft sein, eines, mehrere oder alle Wasserstoffatome, bevorzugt solche an aromatischen Ringen, durch F-Atome zu ersetzen.

Die erfindungsgemäßen konjugierten Polymere, enthaltend Struktureinheiten der Formel (I) sind Homo- oder Copolymere, d.h., daß sie auch unterschiedliche Wiederholeinheiten der Formel (I) aufweisen können.

Vorzugsweise bestehen die erfindungsgemäßen konjugierten Polymere aus Struktureinheiten der Formel (I).

Die erfindungsgemäßen Polymere zeichnen sich weiterhin durch eine beträchtliche Steigerung der Löslichkeit in organischen Solventien und gute Filmbildungseigenschaften aus. Dadurch wird die Herstellung von Elektrolumineszenzvorrichtungen erleichtert und ihre Lebensdauer erhöht. Darüber hinaus erlaubt die kovalent gebundene Anordnung der Substituenten über die Spiroatome, senkrecht zur konjugierten Hauptkette, einen molekularen Aufbau in der Weise, daß ohne Störung der Konjugation in der Hauptkette bestimmte Eigenschaften eingestellt werden können. So kann die Polymerkette z.B. Ladungstransport- oder Ladungsinjektionseigenschaften besitzen, während die Substituenten lichtemittierende Eigenschaften besitzen. Die Emissionseigenschaften der erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen können durch die Wahl geeigneter Substituenten über den ganzen Bereich des sichtbaren Spektrums eingestellt werden. Die durch die kovalente Anknüpfung fixierte räumliche Nähe der beiden Hälften ist dabei günstig für die Energieübertragung (siehe z.B. B. Liphardt, W. Lüttke Liebigs Ann. Chem. **1981**, 1118).

Die erfindungsgemäßen Polymere mit Wiederholeinheiten der Formel (II) sind zur Erzielung blauer Elektrolumineszenz gut geeignet.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere kann nach an sich literaturbekannten Methoden, wie sie in Standardwerken zur Organischen Synthese, z.B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart und in den Bänden der Serie "The Chemistry of Heterocyclic Compounds, A. Weissberger, E. C. Taylor (eds.), insbesondere Band 13/5, S. 30-87, beschrieben werden, erfolgen.

Die Herstellung erfolgt dabei unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch gemacht werden.

Als Ausgangsverbindungen für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere kommen zum Beispiel Monomere mit einem 4,5-Diaza-9,9'-spirobifluoren- (CAS-Reg.-Nr.: 171856-25-0), einem Spirocyclo(dithiopheno)pentan-4,9'-fluoren- (CAS-Reg.-Nr.: 28687-00-5), einem Spiro-9-fluoren-9'-xanthen- (CAS-Reg.-Nr.: 159-62-6), einem Spiro-dibenzocycloheptan-5,9'-fluoren- (CAS-Reg.-Nr.: 120788-49-0) oder auch einem 9,9'-Spirobixanthen-Baustein (CAS-Reg.-Nr.: 159-49-9) zum Einsatz, die in 2,7- bzw. gegebenenfalls 2',7'-Position substituiert sind.

Eine Methode zur Synthese dieser Monomeren beruht in der Regel auf der Grignardreaktion von beispielsweise 2-Brombiphenyl mit einem entsprechenden cyclischen Keton, wie dies z. B. für das 4,5-Diaza-9,9'-spirobifluoren von P. Piotrowiak et al., Bull. Pol. Acad. Sci., Chem. 1995, 1994, 42, 445 beschrieben wird. Für Spiro-9-fluoren-9'-xanthen und 9,9'-Spirobixanthen wird dies analog von R. G. Clarkson und M. Gomberg, J. Am. Chem. Soc. 1930, 52, 2881 beschrieben. Für Spiro-5-dibenzocycloheptan-9'-fluoren wird dies von D. Hellwinkel et al., Chem. Ber. 1989, 122, 1595 beschrieben. Für das Spiro-4-cyclo(dithiopheno)pentan-9'-fluoren ist dies von H. Wynberg et al., Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 1970, 89, 545 beschrieben. Die derart erhaltenen Grundkörper können weiter funktionalisiert werden.

Möglichkeiten zur Funktionalisierung sind in Analogie der verwandten Verbindung 9,9'-Spirobifluoren gegeben; diese sind z. B. beschrieben in J. H. Weisburger, E. K. Weisburger, F. E. Ray, J. Am. Chem. Soc. 1959, 72, 4253; F. K. Sutcliffe, H. M. Shahidi, D. Paterson, J. Soc. Dyers Colour 1978, 94, 306; und G. Haas, V. Prelog, Helv. Chim. Acta 1969, 52, 1202.

Es kann von Vorteil sein, das gewünschte Substitutionsmuster des gewünschten zentralen Grundkörpers durch Spiroverknüpfung von bereits geeignet substituierten Edukten zu erreichen, z.B. mit 2,7-difunktionalisiertem Xanthenon, und die noch freien 2',7'-Positionen nach Aufbau des Spirozentriums dann gegebenenfalls weiter zu funktionalisieren (z.B. durch Halogenierung oder Acylierung, mit anschließender C-C-Verknüpfung nach Umwandlung der Acetylgruppen in Aldehydgruppen, oder durch Heterocyclenaufbau nach Umwandlung der Acetylgruppen in Carbonsäuregruppen).

Die weitere Funktionalisierung kann nach an sich literaturbekannten Methoden erfolgen, wie sie in Standardwerken zur Organischen Synthese, z.B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart und in den entsprechenden Bänden der Serie "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" von A. Weissberger und E. C. Taylor (Herausgeber) beschrieben werden.

Für die Synthese der Gruppen  $Ar^5$ ,  $Ar^6$ , X, Y sei beispielsweise verwiesen auf DE-A 23 44 732, 24 50 088, 24 29 093, 25 02 904, 26 36 684, 27 01 591 und 27 52 975 für Verbindungen mit 1,4-Phenyl-Gruppen DE-A 26 41 724 für Verbindungen mit Pyrimidin-2,5-diyl-Gruppen; DE-A 40 26 223 und EP-A 03 91 203 für Verbindungen mit Pyridin-2,5-diyl-Gruppen; DE-A 32 31 462 für Verbindungen mit Pyridazin-3,6-diyl-Gruppen; N. Miyaura, T. Yanagi und A. Suzuki in Synthetic Communications 1981, 11, 513 bis 519; DE-C 39 30 663; M. J. Sharp, W. Cheng, V. Snieckus in Tetrahedron Letters 1987, 28, 5093; G. W. Gray in J.Chem.Soc. Perkin Trans II 1989, 2041 und Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1989, 172, 165, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1991, 204, 43 und 91; EP-A 0 449 015; WO 89/12039; WO 89/03821; EP-A 0 354 434 für die direkte Verknüpfung von Aromaten und Heteroaromaten.



Die Herstellung disubstituierter Pyridine, disubstituierter Pyrazine, disubstituierter Pyrimidine und disubstituierter Pyridazine findet sich beispielsweise in den entsprechenden Bänden der Serie "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" von A. Weissberger und E. C. Taylor (Herausgeber).

Ausgehend von den oben angegebenen Monomeren ist die Polymerisation zu den erfindungsgemäßen Polymeren mit Wiederholeinheiten der Formel (I) nach mehreren Methoden möglich.

Beispielsweise können Derivate der o. g. bevorzugten Grundkörper oxidativ (z.B. mit  $\text{FeCl}_3$ , siehe u.a. P. Kovacic, N. B. Jones, Chem. Ber. 1987, 87, 357 bis 379; M. Wada, T. Abe, H. Awano, Macromolecules 1992, 25, 5125) oder elektrochemisch (siehe z.B. N. Saito, T. Kanbara, T. Sato, T. Yamamoto, Polym. Bull. 1993, 30, 285) polymerisiert werden.

Ebenso können die erfindungsgemäßen Polymere aus 2,7-difunktionalisierten Derivaten hergestellt werden.

Dihalogenaromaten lassen sich unter Kupfer/Triphenylphosphan- (siehe z.B. G. W. Ebert, R. D. Rieke, J. Org. Chem. 1988, 53, 44829 oder Nickel/Triphenylphosphan-Katalyse (siehe z.B. H. Matsumoto, S. Inaba, R. D. Rieke, J. Org. Chem. 1983, 48, 840) polymerisieren.

Aromatische Diboronsäuren und aromatische Dihalogenide oder gemischte aromatische Halogen-Boronsäuren lassen sich unter Palladiumkatalyse durch Kupplungsreaktionen polymerisieren (siehe z.B. M. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, Synth. Commun. 1981, 11, 513; R. B. Miller, S. Dugar, Organometallics 1984, 3, 1261).

Aromatische Distannane lassen sich z.B., wie bei J. K. Stille, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1986, 25, 508 angegeben, unter Palladiumkatalyse polymerisieren.

Weiterhin können die oben erwähnten Dibromverbindungen in die Dilithio- oder Digrignardverbindungen übergeführt werden, die dann mit weiterer Dibromverbindung mittels  $\text{CuCl}_2$  (siehe z.B. G. Wittig, G. Klar, Liebigs Ann. Chem. 1967, 704, 91; H. A. Staab, F. Bunney, Chem. Ber. 1967, 100, 293; T. Kaufmann, Angew. Chem. 1974, 86, 321 bis 354) oder durch Elektronentransfer ungesättigter 1,4-Dihalogenverbindungen (siehe z.B. S. K. Taylor, S. G. Bennett, K. J. Harz, L. K. Lashley, J. Org. Chem. 1981, 46, 2190) polymerisiert werden.

Die Synthese der erfindungsgemäßen Polymeren mit Wiederholeinheiten der Formel (I) kann aber auch durch Polymerisation eines 2,7-difunktionalisierten Derivates mit einer weiteren, geeignet difunktionalisierten Verbindung erfolgen.

So kann z.B. 2',7'-Dibrom-4,5-diaza-9,9'-spirobifluoren mit Biphenyl-4,4'-bisboronsäure polymerisiert werden. Auf diese Weise ist gleichzeitig mit dem Polymerisationsschritt der Aufbau verschiedener heterocyclischer Einheiten möglich, z.B. die Bildung von Oxadiazoleinheiten aus difunktionellen Carbonsäurehalogeniden und difunktionellen Carbonsäurehydraziden oder aus der entsprechenden Dicarbonsäure und Hydrazinsulfat (B. Schulz, E. Leibnitz, Acta Polymer. 1992, 43, Seite 343; JP-A 05/178, 990, oder alternativ aus Dicarbonsäurehalogeniden und Bistetrazolen (C. A. Abshire, C. S. Marvel, Makromol. Chem. 1961, 44 bis 46, Seite 388).

Zur Herstellung von Copolymeren können beispielsweise unterschiedliche Monomere mit Strukturelementen der Formel (I) gemeinsam polymerisiert werden.

Die Aufarbeitung erfolgt nach bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden, wie sie beispielsweise bei R. J. Young, P. A. Lovell, Introduction to Polymers, Chapman & Hall, London, 1991, beschrieben sind. Beispielsweise kann man die Reaktionsmischung filtrieren, mit wäßriger Säure verdünnen, extrahieren und

das nach Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt durch Umfällen weiter reinigen.

Endständige Bromatome können beispielsweise mit  $\text{LiAlH}_4$  reduktiv entfernt werden (siehe z.B. J. March, Advanced Organic Chemistry, 3. Aufl. McGraw-Hill, S. 510).

Die erfindungsgemäßen Polymere können als Elektrolumineszenzmaterialien Verwendung finden.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung von Polymeren, enthaltend Struktureinheiten der Formel (I), als Elektrolumineszenzmaterial.

Als Elektrolumineszenzmaterial im Sinne der Erfindung gelten Stoffe, die als aktive Schicht in einer Elektrolumineszenzvorrichtung Verwendung finden können. Aktive Schicht bedeutet, daß die Schicht befähigt ist, bei Anlegen eines elektrischen Feldes Licht abzustrahlen (lichtemittierende Schicht) und/oder daß sie die Injektion und/oder den Transport der positiven und/oder negativen Ladungen verbessert (Ladungsinjektions- oder Ladungstransportschicht). Hervorzuheben sind die hervorragenden Lochleitereigenschaften der erfindungsgemäßen Materialien, die z.B. als Lochtransportschicht Anwendung in Photokopierern und Laserdruckern finden können.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Elektrolumineszenzmaterial, enthaltend ein oder mehrere Polymere, enthaltend Struktureinheiten der Formel (I).

Üblicherweise enthält das erfindungsgemäße Elektrolumineszenzmaterial ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere als Hauptkomponente, d.h. zu größer als 50 Gew.-%, oder als Additiv.

Um als Elektrolumineszenzmaterialien Verwendung zu finden, werden Lösungen von Polymeren enthaltend Struktureinheiten der Formel (I), im allgemeinen nach bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden, wie Gießen (Casting), Eintauchen (Dipping), Aufschleudern (Spincoating) oder Vorhangbeschichtung in Form eines Films auf ein Substrat aufgebracht.

Weiterhin Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung eines Elektrolumineszenzmaterials, dadurch gekennzeichnet, daß man ein oder mehrere Polymer, enthaltend Struktureinheiten der Formel (I), in Form eines Films auf ein Substrat aufbringt.

Gegenstand der Erfindung ist zudem eine Elektrolumineszenzvorrichtung mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere enthaltend Strukturelemente der Formel (I), enthält. Die aktive Schicht kann beispielsweise eine lichtemittierende Schicht und/oder eine Transportschicht und/oder eine Ladungsinjektionsschicht sein.

Der allgemeine Aufbau solcher Elektrolumineszenzvorrichtungen ist beispielsweise in US-A-4,539,507 und US-A-5,151,629 beschrieben. Polymere enthaltende Elektrolumineszenzvorrichtungen sind beispielsweise in WO 90/13148 oder EP-A 0 443861 beschrieben.

Sie enthalten üblicherweise eine elektrolumineszierende Schicht zwischen einer Kathode und einer Anode, wobei mindestens eine der Elektroden transparent ist. Zusätzlich kann zwischen der elektrolumineszierenden Schicht und der Kathode eine Elektroneninjektions- und/oder Elektronentransportschicht eingebracht sein und/oder zwischen der elektrolumineszierenden Schicht und der Anode eine Lochinjektions- und/oder Lochtransportschicht eingebracht sein. Als Kathode können Metalle und/oder Metallegierungen, vorzugsweise mit niedriger Austrittsarbeit, z.B. Ca, Mg, Al, In, Mg/Ag dienen. Als Anode können

neben Metallen wie Au auch leitfähige Metalloxide wie ITO (Indiumoxid/Zinnoxid) auf einem transparenten Substrat, z.B. aus Glas oder einem transparenten Polymer, dienen.

Im Betrieb wird die Kathode auf negatives Potential gegenüber der Anode gesetzt. Dabei werden Elektronen von der Kathode in die Elektroneninjektionsschicht-/Elektronentransportschicht bzw. direkt in die lichtemittierende Schicht injiziert. Gleichzeitig werden Löcher von der Anode in die Lochinjektionsschicht/ Lochtransportschicht bzw. direkt in die lichtemittierende Schicht injiziert.

Die injizierten Ladungsträger bewegen sich unter dem Einfluß der angelegten Spannung durch die aktiven Schichten aufeinander zu. Dies führt an der Grenzfläche zwischen Ladungstransportschicht und lichtemittierender Schicht bzw. innerhalb der lichtemittierenden Schicht zu Elektronen/Loch-Paaren, die unter Aussendung von Licht rekombinieren.

Die Farbe des emittierten Lichtes kann durch die als lichtemittierende Schicht verwendete Verbindung variiert werden, wobei ausdrücklich neben Copolymeren auch Abmischungen der erfindungsgemäßen Polymere mit anderen elektrooptisch-aktiven oder -passiven Stoffen miteingeschlossen sein sollen.

Elektrolumineszenzvorrichtungen finden Anwendung z.B. als selbstleuchtende Anzeigeelemente, wie Kontrollampen, alphanumerische Displays, Hinweisschilder, und in optoelektronischen Kopplern. Die erfindungsgemäßen Materialien sind aufgrund ihrer guten Lochtransporteigenschaften auch als Fotoleiterelemente, z.B. in Fotokopierern und Laserdruckern geeignet.

Die Erfindung wird durch die Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch beschränken zu wollen.

## Beispiele

### Beispiel 1: 4,5-Diaza-9,9'-spirobifluoren

Zu einer siedenden Lösung von 0.1 mol Grignardreagenz aus 2-Brombiphenyl und Magnesium in trockenem Diethylether (100 ml) wird innerhalb von 10 Minuten 0.1 mol 4,5-Diazafluoren-9-on (käuflich bei Maybridge Chemical Co. Ltd.) gelöst in 300 ml ebenfalls trockenem Diethylether zugetropft. Man refluxiert für weitere 3 Stunden. Nach Abkühlen wird der ausgefallene gelbe Mg-Komplex abgesaugt, mit wenig Diethylether nachgewaschen und schließlich mit neutral gepuffertem Eiswasser hydrolysiert. Das so gebildete 9-(2-Biphenyl)-4,5-diazafluoren-9-ol wird nach längerem R hren abgesaugt und getrocknet. Die gewünschte Spiroverbindung wird daraus durch ca. 3 h Refluxieren in 100 ml Eisessig/5 ml HCl (37%) erhalten. Das Produkt kristallisiert aus der Reaktionslösung in Form des Dihydrochlorids aus. Die neutrale Form wird durch R hren dieses Salzes mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung erhalten. Nach Umkristallisation aus Ethanol erhält man ca. 55-70% farbloses Produkt bezogen auf 4,5-Diazafluoren-9-on.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) [ , Multiplizität, Integral, Zuordnung] 6.73 (dd, 2 H, H-1'/8'), 7.10 (dt, 2 H, H-2'/7'), 7.25 (m, 4 H, H-3'/6', H-2/7), 7.37 (dd, 2 H, H-1/8), 7.72 (dd, 2 H, H-4'/5'), 8.63 (dd, 2 H, H-3/6).

### Beispiel 2: Spiro-9-fluoren-9'-xanthen

Zu einer siedenden Lösung des Grignardreagenz aus 8.9 g 2-Ioddiphenylether und 0.73 g Magnesium in trockenem Diethylether (250 ml) wird innerhalb von 10 Minuten 4.5 g Fluoren-9-on gelöst in 100 ml ebenfalls trockenem Diethylether zugetropft. Man refluxiert für weitere 10 Stunden. Nach Abkühlen wird der ausgefallene gelbe Mg-Komplex abgesaugt, mit wenig Diethylether nachgewaschen und schließlich mit Eiswasser/NH<sub>4</sub>Cl hydrolysiert. Das so

gebildete Fluorenolderivat wird nach längerem Rühren abgesaugt und getrocknet. Die gewünschte Spiroverbindung wird daraus durch ca. 3 h Refluxieren in 100 ml Eisessig/5 ml HCl (37%) erhalten. Das Produkt kristallisiert aus der Reaktionslösung in Form farbloser Nadeln. Nach Umkristallisation aus Ethanol erhält man ca. 50-60% farbloses Produkt bezogen auf Fluoren.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) [ $\delta$ , Multiplizität, Integral, Zuordnung] 6.55 (dd, 2 H, H-1'/8'), 6.68 (dd, 2 H, H-1/8), 7.12 (m, 4 H, H-2/7, H-2'/7'), 7.25 (m, 4 H, H-3/6, H-3'/6'), 7.45 (dd, 2 H, H-4'/5'), 7.77 (dd, 2 H, H-4/5).

### Beispiel 3: Spiro-5-dibenzocycloheptan-9'-fluoren

Zu einer siedenden Lösung von 75 mmol Grignardreagenz aus 2-Brombiphenyl und Magnesium in trockenem Diethylether (100 ml) wird innerhalb von 10 Minuten 55 mmol Dibenzosuberone gelöst in 100 ml ebenfalls trockenem Diethylether zugetropft. Man refluxiert für weitere 24 Stunden. Nach Abkühlen wird die gelbe Suspension mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ /Eiswasser hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase wird noch mehrfach mit Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organische Phasen werden eingeeengt und der entstehende Feststoff kann direkt für die weitere Umsetzung verwendet werden. Die gewünschte Spiroverbindung wird daraus durch ca. 3 h Refluxieren in 100 ml Trifluoressigsäure erhalten. Das Produkt kristallisiert aus der Reaktionslösung in Form farbloser Nadel aus. Nach Umkristallisation aus Petrolether (80/110) erhält man ca. 50-70% farbloses Produkt bezogen auf Dibenzosuberone.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) [ $\delta$ , Multiplizität, Integral, Zuordnung] 3.35 (s, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 6.38 (dd, 2 H, H-4/6), 6.68 (dd, 2 H, H-1'/8'), 6.74 (dt, 2 H, H-3/7), 6.97 (dt, 2 H, H-2',7'), 7.15 (m, 4 H, H-2/8, H-3'/6'), 7.31 (dd, 2 H, H-1/9), 7.79 (dd, 2 H, H-4'/5').

**Beispiel 4: 2',7'-Dibrom-4,5-diaza-9,9'-spirobifluoren**

Zu einer refluxierenden Lösung von 10 g 4,5-Diaza-9,9'-spirobifluoren (gemäß Beispiel 1) in 50 ml Chloroform die mit 100 mg  $\text{FeCl}_3$  versetzt wurde, werden innerhalb von 5 Minuten 10 ml Brom (verdünnt mit 10 ml Chloroform) zugegeben. Die entstehende Reaktionsmischung wird für weitere 2 Stunden refluxiert. Danach wird der Bromüberschuß schnell durch Einrühren von ca. 100 ml  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  vernichtet. Die so entstehenden Phasen werden separiert, die organische Phase wird noch mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser ausgeschüttelt und anschließend auf ca. 30 ml Gesamtvolumen eingeeengt. Nach Stehenlassen über Nacht bei  $-18^\circ\text{C}$  kann das gewünschte Produkt als farbloses Pulver abgesaugt werden. Eine weitere Reinigung ist in der Regel nicht notwendig: ca. 75% Ausbeute bezogen auf 4,5-Diaza-9,9'-spirobifluoren.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) [ $\delta$ , Multiplizität, Integral, Zuordnung] 6.85 (d, 2 H, H-1'/8'), 7.28 (t, 2 H, H-2'/7'), 7.34 (dd, 2 H, H-1/8), 7.67 (dd, 2 H, H-3'/6'), 7.85 (d, 2 H, H-4'/5'), 8.60 (dd, 2 H, H-3/6).

**Beispiel 5: Spiro-2,7-dibrom-9-fluoren-9'-xanthen**

Zu einer Lösung von 10 g Spiro-9-fluoren-9'-xanthen (gemäß Beispiel 2) in 50 ml Chloroform die mit 100 mg  $\text{FeCl}_3$  versetzt wurde, werden innerhalb von 15 Minuten 9.6 g Brom (verdünnt mit 10 ml Chloroform) zugegeben. Die entstehende Reaktionsmischung wird für weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die organische Phase zunächst mit  $\text{NaSO}_3$ -Lösung, anschließend mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird schließlich auf ein Gesamtvolumen von 40 ml eingeeengt. Nach Stehenlassen über Nacht bei  $-18^\circ\text{C}$  kann das gewünschte Produkt als farbloses Pulver abgesaugt werden. Eine weitere Reinigung ist in der Regel nicht notwendig: ca. 45% Ausbeute.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) [ $\delta$ , Multiplizität, Integral, Zuordnung] 6.58 (dd, 2 H, H-1'/8'),



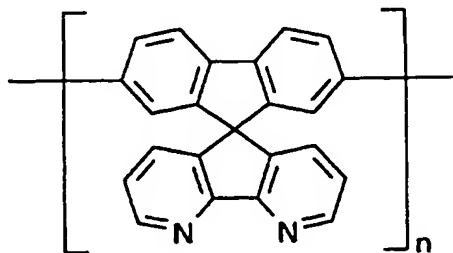
6.85 (d, 2 H, H-1/8), 7.08 (dt, 2 H, H-2'/7'), 7.20 (dt, 2 H, H-3'/6'), 7.43 (dd, 2 H, H-4'/5'), 7.55 (dd, 2 H, H-3/6), 7.67 (d, 2 H, H-4/5).

**Beispiel 6: Spiro-2',7'-dibrom-5-dibenzocycloheptan-9'-fluoren**

Zu einer abgedunkelten Lösung von 10.3 g Spiro-5-dibenzocycloheptan-9'-fluoren (gemäß Beispiel 3) in 50 ml Chloroform die mit 100 mg  $\text{FeCl}_3$  versetzt wurde, werden innerhalb von 15 Minuten 9.6 g Brom (verdünnt mit 10 ml Chloroform) zugegeben. Die entstehende Reaktionsmischung wird für weitere 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die organische Phase zunächst mit  $\text{NaSO}_3$ -Lösung, anschließend mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird zur Trockene einrotiert. Das erhaltene gelbliche Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , Dichlormethan) vorgereinigt und schließlich aus Chloroform/Hexan umkristallisiert: ca. 50% Ausbeute.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) [ $\delta$ , Multiplizität, Integral, Zuordnung] 3.32 (s, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 6.38 (dd, 2 H, H-4/6), 6.74 (dt, 2 H, H-3/7), 6.82 (d, 2 H, H-1'/8'), 7.18 (dt, 2 H, H-2/8), 7.33 (dd, 2 H, H-1/9), 7.58 (dd, 2 H, H-3',6'), 7.69 (d, 2 H, H-4'/5').

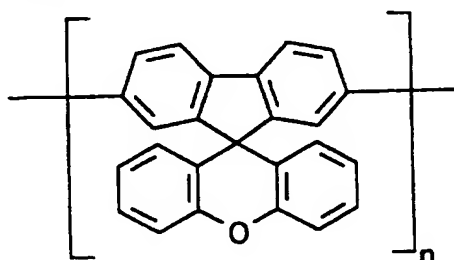
**Beispiel 7: Polymerisation von 2',7'-Dibrom-4,5-diaza-9,9'-spirobifluoren (Polymer 1)**



1 mmol  $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , 20 mmol  $\text{PPh}_3$ , 2 mmol 2,2'-Bipyridyl, 40 mmol Zn-Staub

werden unter Argon getrocknet. Zu diesem Feststoffgemisch werden 5 g 2',7'-Dibrom-4,5-diaza-9,9'-spirobifluoren gelöst in 40 ml über Na/Benzophenon getrocknetem Tetrahydrofuran gegeben. Die Reaktionsmischung wird unter kräftigen Rühren für ca. 3 Tage refluxiert. Man filtriert den erkalteten Reaktionsansatz und engt diesen anschließend zur Trockene ein. Der Reaktionsansatz wird erneut in Chloroform gelöst, zunächst mehrfach in 2 N HCl geschüttelt um Zn-Reste zu beseitigen. Die organische Phase wird anschließend mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und  $\text{H}_2\text{O}$  neutral gewaschen. Die kombinierten HCl-Waschlösungen werden mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung vorsichtig neutralisiert und mit Chloroform rückgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformlösungen werden auf ca. 30 ml eingeeengt und das Polymer durch Eingießen in das 10 fache Volumen Methanol ausgefällt. Zur weiteren Reinigung und zur Abtrennung niedermolekularer Bestandteile wird insgesamt noch dreimal in Chloroform aufgenommen und in Methanol gefällt. Man erhält schließlich ca. 2.5 g hellgelbes Polymer (ca. 75%).  $M_w$  (GPC, PS-Standard, THF): 15000 ( $P_D = 2.3$ ).

**Beispiel 8: Polymerisation von Spiro-2,7-dibrom-9-fluoren-9'-xanthen  
(Polymer 2)**

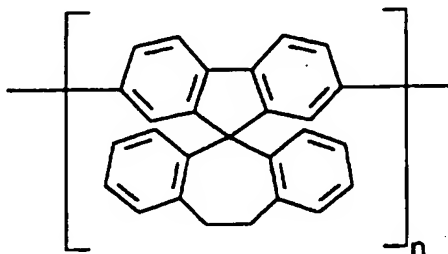


Die Polymerisation von Spiro-2,7-dibrom-9-fluoren-9'-xanthen verläuft analog zu den Angaben in Beispiel 7. Die Aufarbeitung verläuft ebenfalls analog; hier ist jedoch eine Neutralisation der HCl-Phase und ein Rückschütteln nicht notwendig.

Man erhält schließlich ein hellgelbes Polymer (ca. 55%).

$M_w$  (GPC, PS-Standard, THF mit 1% Ameisensäure): 22000 ( $P_D = 2.9$ ).

**Beispiel 9:** Polymerisation von Spiro-2',7'-dibrom-5-dibenzocycloheptan-9'-fluoren (Polymer 3)

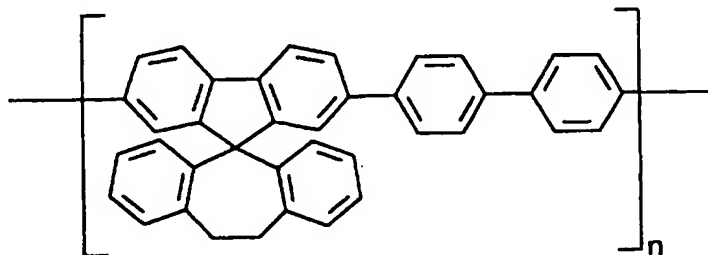


Die Polymerisation von Spiro-2',7'-dibrom-5-dibenzocycloheptan-9'-fluoren verläuft analog zu den Angaben in Beispiel 7. Die Aufarbeitung verläuft ebenfalls analog; hier ist jedoch ebenfalls eine Neutralisation der HCl-Phase und ein Rückschütteln nicht notwendig.

Man erhält schließlich ein hellgelbes Polymer (ca. 60%).

$M_w$  (GPC, PS-Standard, THF mit 1% Ameisensäure): 10000 ( $P_D = 2.1$ ).

**Beispiel 10:** Polymerisation von Spiro-2',7'-dibrom-5-dibenzocycloheptan-9'-fluoren mit Biphenyl-4,4'-diboronsäure (Polymer 4)



In eine Mischung aus 25 ml THF und 10 ml Ethanol wurden 2 mmol Spiro-2',7'-dibrom-5-dibenzocycloheptan-9'-fluoren und 2.2 mmol Biphenyl-4,4'-ylen-diboronsäure gegeben. Dazu wurden 20 ml 1 molare wäßrige

Kaliumcarbonatlösung gegeben. Die Mischung wurde unter Stickstoff am Rückfluß gekocht und 50 mg Tetrakis(triphenylphosphino)palladium, gelöst in 5 ml THF wurden zugegeben. Nach 48 Stunden Refluxieren wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Das gebildete gelbe Polymer wurde abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure 2 Stunden gekocht und nach erneutem Absaugen mit Wasser säurefrei gewaschen. Das Polymer wird (analog der Beschreibung in Beispiel 7) mehrfach aus Chloroform in Methanol eingefällt. Man erhält schließlich ein gelbes Polymer (ca. 40%).  
 $M_w$  (GPC, PS-Standard, THF mit 1% Ameisensäure): 7000 ( $P_D = 2.7$ ).

#### Beispiel 11: Photolumineszenzmessung an den Polymeren 1 bis 4

Die Photolumineszenzspektren dieser Polymere wurden sowohl in verdünnter Lösung ( $< 1$  mg/100 ml  $\text{CHCl}_3$ ) als auch als Filme (Dicke jeweils ca. 80 bis 100 nm) aufgenommen. Die Polymere weisen dabei ausnahmslos blaue Emission auf. Die Emissionsmaxima sind in der folgende Tabelle zusammengefaßt.

	$\lambda_{\text{max}}$ [nm] in Lösung; Anregung: 343 nm	$\lambda_{\text{max}}$ [nm] im Film; Anregung 366 nm
Polymer 1	415, 440	425, 449
Polymer 2	390, 414	405, 430
Polymer 3	392, 418	400, 430
Polymer 4	394, 419, 444	404, 429, 505

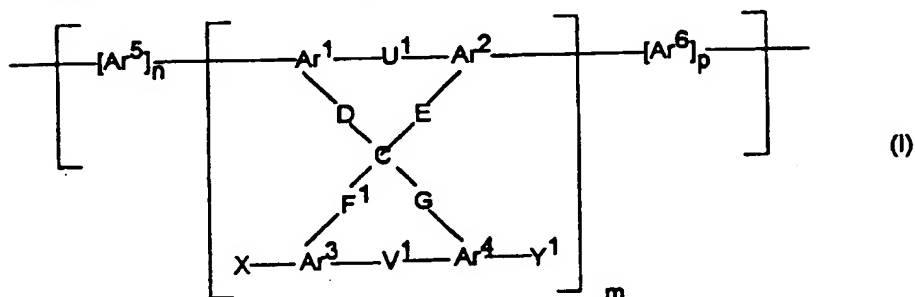
#### Beispiel 12: Elektrolumineszenz-Vorrichtung

Eine Lösung des zu vermessenden Polymers in Chloroform (Konzentration: 15 mg/ml) wird unter Stickstoff durch Spin-Coating bei 1000 upm auf einen mit ITO (Indium-Zinn-Oxid) beschichteten Glasträger (strukturiert, Streifen 2 mm breit) aufgebracht. Der Glasträger wurde über eine Schleuse unter Beibehaltung

der Schutzgasatmosphäre in eine Hochvakuum-Bedampfungsanlage überführt. Bei  $2 \times 10^{-5}$  mbar wurden quer zu den ITO-Streifen unter Verwendung einer Maske Ca-Streifen (2 mm breit, 230 nm dick) auf die Polymerschicht aufgedampft. Die so erhaltene Vorrichtung, ITO/Polymer/Ca, wurde in einen Probenhalter gegeben und die Elektroden über Federkontakte mit einer Stromquelle verbunden, wobei ein ITO-Streifen positiv und ein Ca-Streifen negativ gepolt wurden. Beim Anlegen einer Spannung von mehr als 7 V wurde an dem entsprechenden Matrixelement eine blaue Elektrolumineszenz beobachtet, deren spektrale Form nahezu identisch mit den oben angegebenen Filmphotolumineszenzen sind. Für die Polymere 1 bis 4 wurde bei einer genügend hohen Spannung jeweils eine Leuchtdichte von mehr als  $500 \text{ Cd/m}^2$  erhalten.

## Patentansprüche:

1. Konjugiertes Polymer, enthaltend Struktureinheiten der Formel (I),



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

- D, E, F<sup>1</sup>, G sind gleich oder verschieden -CR<sup>1</sup>R<sup>1</sup>-, -O-, -S-, -NR<sup>3</sup>- oder eine chemische Bindung;
- Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup> sind gleich oder verschieden Benzol-triyl, Thiophen-triyl, Furan-triyl, Pyrrol-triyl, Pyridin-triyl, Pyrimidin-triyl, Pyrazin-triyl oder Pyridazin-triyl, wobei jede dieser Gruppen unabhängig voneinander mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Resten R<sup>4</sup> substituiert sein kann;
- Ar<sup>3</sup>, Ar<sup>4</sup> haben gleich oder verschieden die bei Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup> angegebenen Bedeutungen oder sind Cyclohexan-triyl, Cyclopentan-triyl, Cyclohexen-triyl oder Cyclopenten-triyl, wobei jede dieser Gruppen unabhängig voneinander mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Resten R<sup>4</sup> substituiert sein kann;
- U<sup>1</sup>, V<sup>1</sup> sind gleich oder verschieden -CR<sup>5</sup>=CR<sup>6</sup>-, -CR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>-, -CR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>-CR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>-, -NR<sup>13</sup>-, -SiR<sup>14</sup>R<sup>15</sup>-, -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -CO- oder eine chemische Bindung;
- Ar<sup>5</sup>, Ar<sup>6</sup>, X, Y<sup>1</sup> sind gleich oder verschieden cyclische oder acyclische, konjugierte Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 100 Kohlenstoffatomen, die auch Heteroatome enthalten können und die durch einen oder mehrere Reste R<sup>4</sup> substituiert sein können, X und/oder Y<sup>1</sup> können auch gleich

oder verschieden H oder  $R^1$  sein;

$R^1, R^2, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}$  sind gleich oder verschieden H, eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, wobei eine oder mehrere vorzugsweise eine,  $-CH_2$ -Gruppen durch  $-O-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$  oder ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome durch F ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe die auch Heteroatome und die mit einem oder mehreren Resten  $R^6$  substituiert sein kann, Br, Cl, F, CN,  $NO_2$ ,  $CF_3$ , wobei  $R^1$  und  $R^2$ ,  $R^7$  und  $R^8$ ,  $R^9$  und  $R^{10}$  sowie  $R^{11}$  und  $R^{12}$  jeweils zusammen ein Ringsystem bilden können;

$R^3, R^{14}, R^{15}$  sind gleich oder verschieden H oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder mehrere, nicht direkt an N gebundene,  $CH_2$ -Gruppen durch  $-O-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$  ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit vorzugsweise 2 bis 20 C-Atomen, die auch Heteroatome enthalten können und die mit einem oder mehreren, gleichen oder verschiedenen Resten  $R^4$  substituiert sein können;

$R^4$  ist gleich oder verschieden F, Cl, Br, CN,  $NO_2$ ,  $CF_3$  oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, bei der auch eine oder mehrere, nicht direkt aneinander gebundene  $CH_2$ -Gruppen durch  $-O-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$  ersetzt sein können und wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;

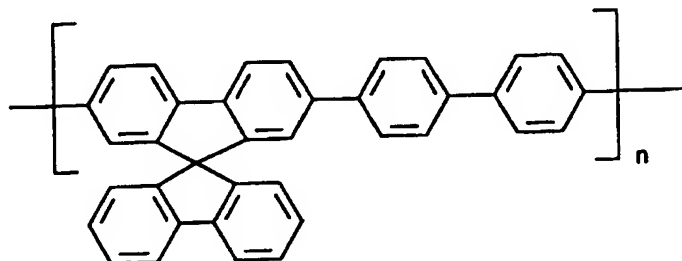
m ist 1, 2, 3 oder 4;

n, p sind gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4;

wobei folgende Polymere ausgenommen sind:

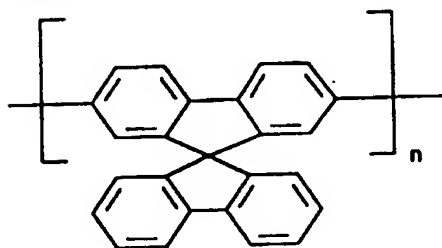
- a) Polymere, bei denen  $Ar^1$ ,  $Ar^2$ ,  $Ar^3$  und  $Ar^4$  Benzol-triyl sind, D, E,  $F^1$ , G,  $U^1$  und  $V^1$  Einfachbindungen sind und X und  $Y^1$  cyclische oder acyclische, konjugierte Kohlenwasserstoffe sind, die auch Heteroatome enthalten können und die auch substituiert sein können, und

b) Poly[2,7-(9,9'-spirobifluorenylen)-4,4'-biphenylen]



und

Poly-2,7-(9,9'-spirobifluorenylen)



2. Konjugiertes Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 2 bis 1000 Struktureinheiten der Formel (I) aufweist.
3. Konjugiertes Polymer gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es verschiedene Struktureinheiten der Formel (I) aufweist.
4. Konjugiertes Polymer nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Symbole und Indizes in der Formel (I) folgende Bedeutungen haben:  
 $Ar^5$ ,  $Ar^6$  sind gleich oder verschieden jeweils eine bis 5 gleiche oder verschiedene Arylen- und/oder Heteroarylen- und/oder Vinylengruppen, die gegebenenfalls substituiert sein können;  
 $m$  ist 1 und  
 $n$ ,  $p$  sind gleich oder verschieden 0 oder 1  
wobei die obengenannten Polymere ausgenommen sind.



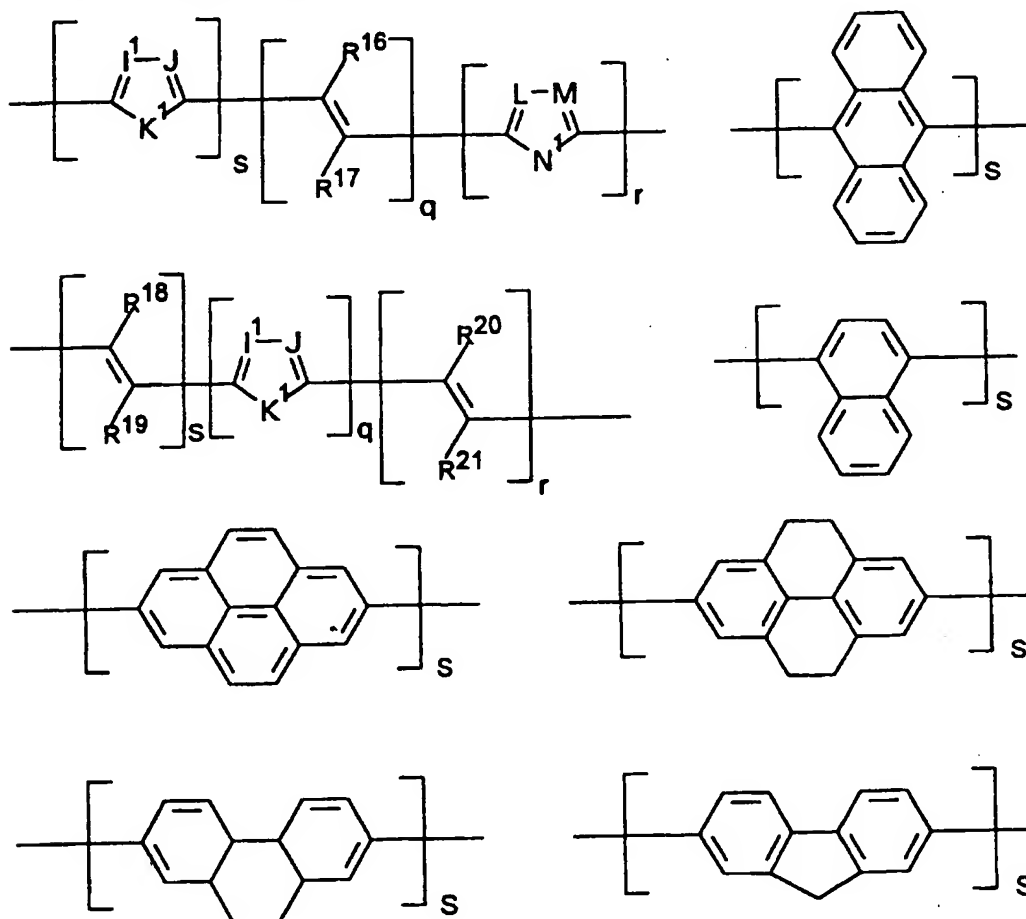
5. Konjugiertes Polymer nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Symbole und Indizes in der Formel

(I) folgende Bedeutungen haben:

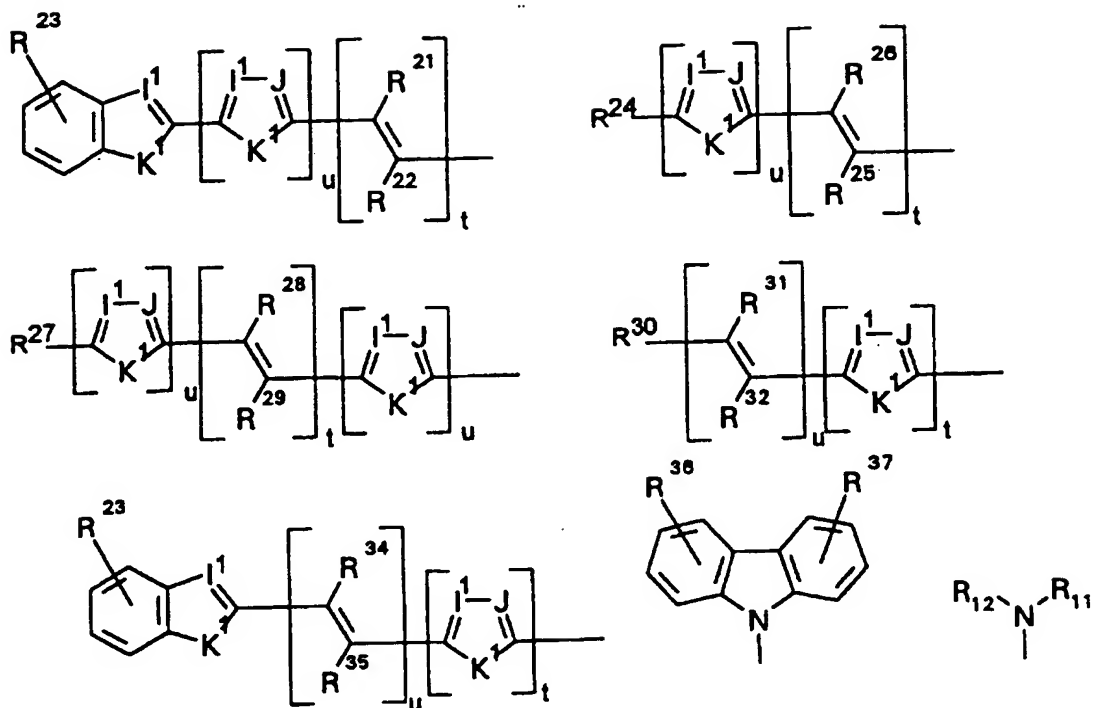
$Ar^1$ ,  $Ar^2$ ,  $Ar^3$ ,  $Ar^4$  sind gleich oder verschieden Benzol-triyl, Pyridin-triyl,

Thiophen-triyl, Pyrazin-triyl oder Pyrimidin-triyl;

$Ar^5$ ,  $Ar^6$  sind gleich oder verschieden



$X$ ,  $Y^1$  sind gleich oder verschieden H, eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, wobei eine oder mehrere  $-CH_2-$  Gruppen durch  $-O-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome durch F ersetzt sein können, Br, Cl, F, CN,  $NO_2$ ,  $CF_3$  oder



$I^1, J, L, M$  sind gleich oder verschieden  $=CR^{38}-, =N-$ ;

$K^1, N^1$  sind gleich oder verschieden  $-O-, -S-, CR^{39}R^{40}, -CR^{41}=CR^{42}-, -NR^{43}-, -CR^{44}=N-$ ;

$R^{16}-R^{42}$  sind gleich oder verschieden und haben, gleich oder verschieden von  $R^1$  die gleichen Bedeutungen wie  $R^1$  in der Formel (I);

$R^{43}, R^{44}$  sind gleich oder verschieden und haben gleich oder verschieden von  $R^3$  die gleichen Bedeutungen wie  $R^3$  in der Formel (I);

$q, r, s, t, u$  sind gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3, 4 oder 5, wobei die oben angegebenen Polymere ausgenommen sind.

6. Verwendung eines Polymers nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 als Elektrolumineszenzmaterial.

7. Elektrolumineszenzmaterial, enthaltend ein oder mehrere Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5.

8. Elektrolumineszenzmaterial nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es ein lichtemittierendes Material, ein Ladungstransportmaterial oder ein Ladungsinjektionsmaterial ist.
9. Verfahren zur Herstellung eines Elektrolumineszenzmaterials, dadurch gekennzeichnet, daß man ein oder mehrere Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 in Form eines Films auf ein Substrat aufbringt.
10. Elektrolumineszenzvorrichtung mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser Schichten ein oder mehrere Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 enthält.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/01717

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C08G61/00 C09K11/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C08G C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 676 461 A (HOECHST AG) 11 October 1995 cited in the application ---	
P,A	EP 0 707 020 A (HOECHST AG) 17 April 1996 -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \* "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \* "E" earlier document but published on or after the international filing date
- \* "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \* "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \* "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \* "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \* "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \* "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \* "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 July 1997

Date of mailing of the international search report

05.08.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Stienon, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/01717

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0676461 A	11-10-95	DE 4411969 A	19-10-95
		DE 4442063 A	30-05-96
		DE 4446818 A	04-07-96
		CN 1112951 A	06-12-95
		JP 7278537 A	24-10-95
-----			
EP 0707020 A	17-04-96	DE 4436773 A	18-04-96
		CN 1129714 A	28-08-96
		JP 8188641 A	23-07-96
		US 5621131 A	15-04-97
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/01717

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C08G61/00 C09K11/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C08G C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 676 461 A (HOECHST AG) 11. Oktober 1995 in der Anmeldung erwähnt	
P, A	EP 0 707 020 A (HOECHST AG) 17. April 1996	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Juli 1997

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05.08.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (- 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (- 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Stienon, P

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/01717

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0676461 A	11-10-95	DE 4411969 A	19-10-95
		DE 4442063 A	30-05-96
		DE 4446818 A	04-07-96
		CN 1112951 A	06-12-95
		JP 7278537 A	24-10-95
-----			
EP 0707020 A	17-04-96	DE 4436773 A	18-04-96
		CN 1129714 A	28-08-96
		JP 8188641 A	23-07-96
		US 5621131 A	15-04-97
-----			

**This Page Blank (uspto)**